



(5) **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 197 45 601 A 1**

(5) Int. Cl.⁶:
C 23 C 18/44

(21) Aktenzeichen: 197 45 601.4
(22) Anmeldetag: 8. 10. 97
(43) Offenlegungstag: 15. 4. 99

DE 197 45 601 A 1

(71) Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

(72) Erfinder:
Scheel, Wolfgang, Prof. Dr.-Ing., 10178 Berlin, DE;
Hannemann, Monika, Dr., 10178 Berlin, DE;
Schmidt, Ralf, Dipl.-Ing., 12627 Berlin, DE; Müller,
Jutta, Dr., 12587 Berlin, DE; Meyer, Heinrich, Dr.Dr.,
14109 Berlin, DE; Rehak, Wolfgang, Dr., 12559
Berlin, DE

(56) Entgegenhaltungen:

DE 42 02 842 C1
US 54 70 381
US 53 64 460
US 53 18 621
US 52 02 151
EP 01 95 223 B1
WO 9 22 663 A
WO 92 398 A

Plating and Surface Finishing 82 (1995), 89-92;
Plating and Surface Finishing 81 (1994), 74-77;
Plating and Surface Finishing 75 (1988), 102-106;
Plating and Surface Finishing 57 (1970), 914-920;
J. Electrochem. Soc. 138 (1991), 976-982;
J. Electrochem. Soc. 138 (1991), 983-988;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) **Lösung und Verfahren zum stromlosen Abscheiden von Goldschichten**

(57) Zur stromlosen Abscheidung von Goldschichten auf Metalloberflächen sind verschiedene Verfahren bekannt. Zum einen können die Schichten durch zementativen Ladungsaustausch auf einem unedlen Metall abgeschieden werden. Zum anderen können die Abscheidelösungen zusätzlich ein Reduktionsmittel enthalten, so daß auch auf edlen Metallen, beispielsweise Gold, eine Goldschicht gebildet werden kann. Die bekannten Lösungen weisen jedoch den Nachteil einer sehr geringen Abscheidungs geschwindigkeit auf, wenn der pH-Wert der Lösung auf einen Wert unter 6 bis 7 und die Temperatur auf unter 50°C eingestellt wird. Jedoch sind derartige Beschichtungsbedingungen für die Bearbeitung beispielsweise von mit alkalilöslichen Resisten versehenen Leiterplatten nicht geeignet.

Zur Lösung des Problems ist ein Abscheidebad geeignet, das

a) mindestens eine Gold-(I)-Verbindung,
b) mindestens ein Reduktionsmittel für die Gold (I) Verbindungen und
c) mindestens ein Lösungsmittel enthält, wobei als Gold-(I)-Verbindung mindestens ein Komplex von Gold (I) Ionen mit einer Verbindung aus der Gruppe der Aminosäuren mit einer Komplexbildungskonstante für die Komplexierung der Gold-(I)-Ionen von mindestens 10^{10} und den Salzen dieser Säuren enthalten ist oder wobei

die Lösung zusätzlich mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Aminosäuren mit einer Komplexbildungskonstante für die Komplexierung von Gold (I) Ionen

von mindestens 10^{10} oder der Salze der Aminosäuren enthält.

DE 197 45 601 A 1



Die Erfindung betrifft eine Lösung und ein Verfahren zum stromlosen Abscheiden von Goldschichten, wobei die Lösung mindestens eine Gold-(I)-Verbindung, mindestens ein Reduktionsmittel für die Gold-(I)-Verbindungen und mindestens ein Lösungsmittel enthält. Ferner betrifft die Erfindung auch die Verwendung der Lösung zur Beschichtung von Leiterplatten und Halbleiterschaltkreisen mit Gold.

Insbesondere bei der Herstellung von hochwertigen Leiterplatten und Halbleiterschaltkreisen werden Goldüberzüge als Linschichten verwendet. Auf Leiterplatten werden mit derartigen Goldschichten beispielsweise lösbare Kontaktflächen oder Anschlußflächen zum Kontaktieren von Bauelementen mit Füge-techniken, beispielsweise durch Löten, Kleben oder Drahtbonden, hergestellt. In einer anderen Anwendung werden die Goldschichten als Korrosionsschutz auf Leiterbahnen aufgebracht. Auf Halbleiterschaltkreisen dienen diese Schichten zur Erzeugung von Anschlußplätzen zum Drahtbonden oder zum Anlöten bzw. Kleben an den Chipträger in der Flip-Chip-Technik.

Die Goldschichten werden meist auf Metalloberflächen, die vorzugsweise aus Nickel oder einer stromlos abgeschiedenen Nickellegierung bestehen, gebildet. Eine Möglichkeit zur Herstellung der Goldschichten besteht darin, diese auf elektrolytischem Wege herzustellen. Dies setzt jedoch voraus, daß die zu beschichtenden metallischen Oberflächen mit einer äußeren Stromquelle elektrisch leitend verbunden werden können. Isolierte Bereiche, beispielsweise auf einer Leiterplatte, können mit diesem Verfahren daher nicht beschichtet werden.

Aus diesem Grunde werden zur Goldabscheidung häufig Bäder verwendet, mit denen das Gold durch einen Zementationsprozeß abgeschieden werden kann. Diese Lösungen enthalten neben einem Goldsalz (Kaliumgoldcyanid) Diammoniumcitrat, Ammoniumchlorid, Schwefel enthaltende Verbindungen und Salze von Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen oder Platin (JP-A-77/24129). Gold wird aus diesen Bädern durch einen Ladungsaustausch abgeschieden, wobei die unedlere Nickelunterlage gleichzeitig teilweise aufgelöst wird. Mit diesen Bädern sind nur begrenzt dicke Goldschichten herstellbar. Die erreichbare Schichtdicke ist dadurch beschränkt, daß die Nickelunterlage durch die aufwachsende Goldschicht von der Abscheidelösung abgeschirmt wird und bei Erreichen einer porenfreien Goldschicht der Abscheidungsprozeß zum Erliegen kommt. Außerdem wird die Haftung der Goldschicht auf der Unterlage wegen der gleichzeitigen Auflösung der Unterlage beeinträchtigt, da die bereits gebildete Goldschicht bei der Bildung dickerer Schichten von der Abscheidelösung unterwandert wird und der Kontakt der gebildeten Schicht zur Basis verloren gehen kann.

Dagegen weisen Bäder zur autokatalytischen, stromlosen Abscheidung von Gold den Vorteil auf, daß für die Abscheidung keine gleichzeitige Auflösung des Grundmaterials erforderlich ist. Mit diesen Bädern können auch katalysierte, d. h. mit katalytisch aktiven Metallen beschichtete, elektrisch nichtleitende Materialien vergoldet werden. Die für die Reduktion der Goldionen erforderlichen Elektronen werden von einem in der Abscheidelösung enthaltenen Reduktionsmittel geliefert, beispielsweise von Borhydridverbindungen, Hydrazin, Formaldehyd oder Ascorbinsäure. Mit diesen Bädern können Schichten mit einer größeren Dicke gebildet werden, beispielsweise von mehr als 0,2 µm. Die Lösungen enthalten als Goldsalze Goldhalogeno-, -cyano-, -thiosulfato- oder -sulfitokomplexe.

Bis heute werden überwiegend stark alkalische Bäder eingesetzt, die einen Goldcyanokomplex enthalten. Derartige Bäder sind von Y.Okinaka in *Plating and Surface Finishing*, Band 57 (1970), Seiten 914-920, M.Matsuoka et al. in *Plating and Surface Finishing*, Band 75 (1988), Seiten 102-106, C.D.Iacovangelo et al. in *J. Electrochem. Soc.*, Band 138 (1991), Seiten 983-988 und in *J. Electrochem. Soc.*, Band 138 (1991), Seiten 976-982 beschrieben worden. Von M.Matsuoka wurde dabei ein Gold-(III)-Cyanokomplex verwendet.

In WO-A-92/02663 ist ein ferner stabiles, stromloses, saures Goldbad beschrieben, das Tetracyanogold-(III)-Komplexe, mindestens einen Carboxyl- und Phosphonsäuregruppen enthaltenden Komplexbildner und Säure enthält, wobei der pH-Wert der Lösung unter 1 eingestellt wird. Die Goldschichten werden beispielsweise auf Eisen/Nickel/Kobalt-Legierungen, Nickel- oder Wolframoberflächen mit einer Geschwindigkeit von 0,2 bis 0,5 µm in 30 Minuten abgeschieden.

Allerdings sind diese Bäder wegen des hohen Cyanidgehaltes sehr giftig und ein Teil dieser Bäder kann wegen des hohen Hydroxidgehaltes auch nicht in jedem Falle angewendet werden. Insbesondere wenn bei der Herstellung von Leiterplatten Goldschichten in Gegenwart von alkalilöslichen Photoresisten gebildet werden sollen, müssen saure Abscheidelösungen eingesetzt werden. Dies gilt sowohl für primäre Photoresiste für den Leiterbilddaufbau als auch für sekundäre Resiste (Lotstopmasken).

Zur Lösung dieser Probleme wurden andere Goldkomplexe, vorzugsweise Thiosulfato- und Sulfitokomplexe, verwendet. Bäder mit diesen Goldverbindungen sind von Y.Sato et al. in *Plating and Surface Finishing*, Band 81 (1994), Seiten 74-77 und H.Honma et al. in *Plating and Surface Finishing*, Band 82 (1995), Seiten 89-92 beschrieben worden.

Die in diesen Druckschriften beschriebenen Bäder weisen jedoch eine sehr geringe Abscheidungs-geschwindigkeit auf. Da bei der Goldabscheidung Thiosulfat frei wird, wird die Geschwindigkeit durch den inhibierenden Effekt dieser Ionen noch ver-stärkt.

In US-A-52 02 151 wird ein weiteres Verfahren zum stromlosen Abscheiden von Gold beschrieben, bei dem Gold-(I)-Ionen-Komplexe von Thiosulfat oder Sulfit eingesetzt werden. Als Reduktionsmittel werden in diesem Fall Thioharnstoff, dessen Derivate oder Hydrochinon vorgeschlagen. Der Lösung kann zur Stabilisierung außerdem zusätzlich Sulfit zugegeben werden. Der pH-Wert der Lösung liegt im Bereich von 7 bis 11. Nach den Angaben in dieser Druckschrift wird Gold auf Nickel-, Kobalt- und Goldschichten abgeschieden. Unter günstigsten Bedingungen erreicht die Abscheidungs-geschwindigkeit jedoch nur maximal 1 µm/Stunde. Es wird erwähnt, daß die Abscheidungs-geschwindigkeit bei einem pH-Wert unterhalb von 7 und einer Badtemperatur unter 60 °C zu gering sei.

In WO-A-92/00398 ist eine Kombination wäßriger Bäder zur stromlosen Goldabscheidung beschrieben. Das Vorbeschichtungsbad enthält Disulfoaurat-(I)-Komplexe, ein Alkali- oder Ammoniumsulfid als Stabilisator, ein Reduktionsmittel und einen weiteren Komplexbildner. Als Reduktionsmittel werden Aldehyde, beispielsweise Formaldehyd, oder deren Derivate und als weiterer Komplexbildner beispielsweise Ethylendiamin eingesetzt. In dem zweiten Bad zur stromlosen Goldabscheidung sind neben Dicyanoaurat-(I)-Komplexen Kobalt-(II)-Salze und Thioharnstoff enthalten. Die Goldschichten werden wiederum auf Nickel- oder Nickellegierungs-oberflächen abgeschieden. Das Vorbeschichtungsbad wird auf einen pH-Wert von höchstens 8 eingestellt.



In US-A-54 70 381 ist eine stromlose Goldabscheidelösung offenbart, die Tetrachlorogold-(III)-Komplexe oder Gold-(I)-Komplexe mit Thiosulfat oder Sulfid als Komplexbildner, ferner Ascorbinsäure, einen pH-Puffer und Schwefel enthaltende organische Verbindungen zur Stabilisierung der Lösung gegen Selbstzersetzung enthält. Die Lösung wird auf einen pH-Wert von 5 bis 9, vorzugsweise von 6 bis 8, und eine Temperatur von 50 bis 80 °C eingestellt. Die Goldschichten werden auf ein Substrat aufgebracht, auf das zuerst eine 3 µm dicke Nickel- und danach eine ebenso dicke Goldschicht aufgebracht wurde. Die Abscheidungs-geschwindigkeit beträgt 0,6 bis 1 µm/Stunde.

Ein stromloses Goldabscheidebad, das einen Gold-Sulfito-Komplex und ein Reduktionsmittel aus der Gruppe Hydrazin, Ascorbinsäure, Trimethylamino- und Dimethylaminoboran enthält, wird in US-A-53 64 460 beschrieben. Die Lösung enthält ferner Oxy-carbonsäuren zur Erhöhung der Stabilität des Bades gegen Selbstzersetzung. Außerdem kann die Lösung zur Erhöhung der Abscheidungs-geschwindigkeit unter anderem Aminosäuren sowie weitere Komponenten enthalten. Der pH-Wert der Lösung liegt im Bereich von 6 bis 11 und vorzugsweise von 7 bis 9. Nach Angaben in der Druckschrift beträgt die Abscheidungs-geschwindigkeit etwa 0,1 bis etwa 5 µm/Stunde. Bei Temperaturen von mindestens 60 °C wird auf Nickel/Phosphor- bzw. Nickel/Bor-Oberflächen eine Abscheidungs-geschwindigkeit von unter 1 µm/Stunde gemessen. Es wird angegeben, daß sie bei einem pH-Wert unterhalb von 6 zu gering ist. Die Schichten werden auf Leiterplatten oder keramischen Chipträgern abgeschieden.

In US-A-53 18 621 ist eine Metallabscheidelösung für Silber und Gold beschrieben, die einen nicht-cyanidischen Metallkomplex mit Thiosulfat, Sulfid und Ethylendiamintetraessigsäure als Komplexbildner und mindestens eine Aminosäure zur Erhöhung der Abscheidungs-geschwindigkeit enthält. Die Lösung enthält allerdings kein Reduktionsmittel. Beispielfhaft wird die Bildung von Silberschichten auf mit Nickelschichten überzogenen Kupferoberflächen beschrieben. Die Lösungen weisen einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 9 und vorzugsweise von 7,5 bis 8,5 auf.

Die bekannten Verfahren weisen den Nachteil auf, daß die Abscheidungs-geschwindigkeit der Bäder recht gering ist. Meist werden nur Geschwindigkeiten von 1 µm/Stunde oder weniger erreicht. In den Fällen, in denen eine höhere Geschwindigkeit angegeben wird, beruht diese offenbar darauf, daß die Abscheidelösung auf eine Temperatur von über 50 °C aufgeheizt wird, daß ein pH-Wert von mindestens 7 eingestellt wird und daß relativ unedle Metalle, beispielsweise Nickeloberflächen, beschichtet werden. Das legt die Vermutung nahe, daß Zementationsprozesse zur Goldabscheidung beitragen.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und insbesondere eine Lösung und ein Verfahren zu finden, mit dem es möglich ist, Goldschichten auf stromlosem Wege auf verschiedenen metallischen Oberflächen und katalytisch aktivierten Nichtleiteroberflächen, einschließlich edlen Metallen, beispielsweise Gold und Palladium, auch bei geringen Badtemperaturen, beispielsweise Raumtemperatur, und bei einem pH-Wert im sauren Bereich mit einer Geschwindigkeit abzuschcheiden, die höher ist als 1 µm/Stunde. Dabei soll die Stabilität der Lösung gegen eine Selbstzersetzung nicht geringer sein als mit den bekannten Verfahren.

Gelöst wird dieses Problem durch eine Lösung gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren gemäß Anspruch 6 sowie eine bevorzugte Verwendung der Lösung gemäß Anspruch 10. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß Aminosäuren mit einer Komplexbildungskonstante für Gold-(I)-Ionen von mindestens 10^{-6} , vorzugsweise mindestens 10^{-5} und besonders bevorzugt mindestens 10^{-8} , geeignet sind, Komplexe dieser Ionen in der Abscheidelösung zu bilden, wobei die Komplexbildungskonstante auf der Basis von Gleichgewichtskonzentrationen in [Mol/Liter] ermittelt ist. Die Komplexbildungskonstanten können mit bekannten Methoden ermittelt werden, unter anderem mit elektrochemischen Methoden, beispielsweise der Polarographie, oder spektroskopischen Methoden, beispielsweise der IR- oder UV/VIS-Spektroskopie. Mit den erfindungsgemäßen Komplexen können die der Erfindung zugrundeliegenden Probleme gelöst werden. Vor allem kann die Lösung beispielsweise auch auf einen pH-Wert beispielsweise unter 6 eingestellt werden. Entgegen den bisherigen Erkenntnissen an bekannten Bädern können mit den erfindungsgemäßen Bädern mit einem pH-Wert in diesem Bereich in der Technik häufig geforderte Schichtdicken von über 0,2 µm innerhalb von wenigen Minuten abgeschieden werden.

Es hat sich gezeigt, daß die Lösung dabei nicht bei hohen Temperaturen betrieben werden muß, so daß die Gefahr der Selbstzersetzung gering ist. Typische Badtemperaturen liegen im Bereich von Raumtemperatur bis 50 °C. Auch eine ausreichend schnelle Abscheidung auf edlen Metallen, beispielsweise Gold und Palladium, mit relativ hoher Abscheidungs-geschwindigkeit ist möglich. Beispielsweise kann eine 0,5 µm dicke Goldschicht innerhalb von etwa 25 Minuten aus einem auf 50 °C erhitzten Bad auf stromlos abgeschiedenen Palladiumoberflächen gebildet werden.

Zur Lösung des Problems wird ein Abscheidebad verwendet, das

- a) mindestens eine Gold-(I)-Verbindung,
- b) mindestens ein Reduktionsmittel für die Gold-(I)-Verbindungen und
- c) mindestens ein Lösungsmittel enthält sowie
- d) mindestens eine Aminosäure mit einer Komplexbildungskonstante für die Komplexierung von Gold-(I)-Ionen von mindestens 10^{-6} und/oder deren Salze, oder

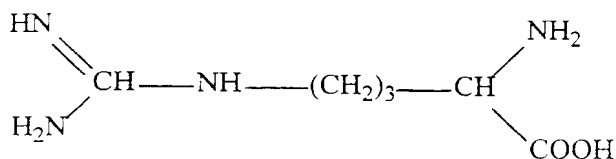
als Gold-(I)-Verbindung mindestens ein Komplex von Gold-(I)-Ionen mit einer Verbindung aus der Gruppe der Aminosäuren mit einer Komplexbildungskonstante für die Komplexierung der Gold-(I)-Ionen von mindestens 10^{-10} und den Salzen dieser Säuren enthalten ist.

Durch Zugabe der erfindungsgemäßen Aminosäuren werden die als Thiosulfato- oder Sulfitokomplexe vorliegenden Goldionen möglicherweise umkomplexiert. Dabei konnten sich die entsprechenden Aminosäurekomplexe bilden. Eine erfindungsgemäße Möglichkeit besteht darin, anstelle der üblicherweise eingesetzten Thiosulfato- oder Sulfitokomplexe die Aminosäurekomplexe separat herzustellen und diese dem Bad zuzugeben.

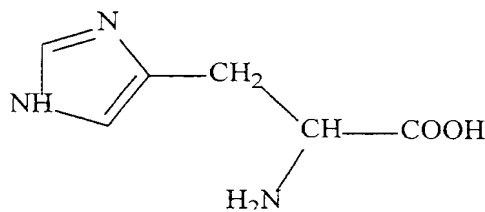
Als Aminosäuren oder den Aminosäuren verwandte Substanzen haben sich insbesondere



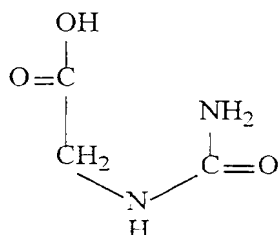
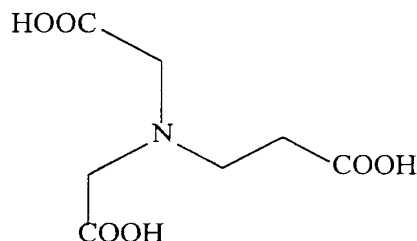
Histidin



Arginin



Hydantoinensäure

und β -Alanindiessigsäure

als vorteilhaft herausgestellt.

Als Lösungsmittel enthält das Bad vorzugsweise Wasser. Selbstverständlich können auch organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wenn die Löslichkeit der übrigen Badbestandteile in Wasser nicht ausreichend hoch ist. Als organische Lösungsmittel kommen insbesondere niedere Alkohole in Betracht. Die organischen Lösungsmittel können auch mit Wasser vermischt werden. Es wird angestrebt, Wasser als Lösungsmittel einzusetzen, da es billig ist und aus Gründen der Arbeitssicherheit und der Abwasserbehandlung einen besonders geringen Aufwand erfordert.

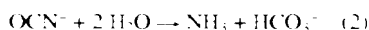
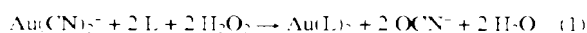
Die Lösung enthält ferner Verbindungen aus der Gruppe der Oxalsäure, Ameisensäure, hypophosphorige Säure, Ascorbinsäure und den Salzen dieser Säuren. Selbstverständlich können aber auch andere Reduktionsmittel wie Formaldehyd, Borhydridverbindungen, beispielsweise Dimethyl-, Diethylaminoboran oder Natriumborhydrid, ferner Hydroxylamin, Hydrazin, Hydroxycarbonsäuren, deren Salze oder Thioharnstoff oder deren Derivate als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Durch Verwendung der Reduktionsmittel ist eine autokatalytische Metallabscheidung selbst auf Goldober-



flächen möglich. Ohne Verwendung dieser Reduktionsmittel, würde die Goldabscheidung, beispielsweise auf einer Nickeloberfläche, nach der Bildung einer poröseren Goldschicht mit einer Dicke von etwa 1 µm unterbrochen werden, und die Goldabscheidung auf Goldoberflächen selbst wäre gar nicht möglich.

Als Goldverbindungen können zum einen die erfindungsgemäßen Goldkomplexe der Aminosäuren als auch Thio-sulfato- und Sulfitokomplexe verwendet werden. Diese Verbindungen werden vorzugsweise als Alkali- oder Erdalkalimetallkomplexe eingesetzt.

Die Aminosäurekomplexe werden hergestellt, indem wäßrige Lösungen schwächerer Komplexe von Gold-(I)-Verbindungen mit den entsprechenden Ligandenverbindungen versetzt werden oder stabilere Komplexe der Gold-(I)-Verbindungen, beispielsweise durch Oxidation, zersetzt werden. Eine derartige Synthesemöglichkeit, beispielsweise für den β-Alanindiessigsäurekomplex, besteht darin, ein Goldcyanauratsalz, beispielsweise das Natriumsalz, nach Martinez und Lohs (Entgiftungsmittel, Methoden, Probleme, Akademie-Verlag Berlin) mit einem Peroxid, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, in Gegenwart von β-Alanindiessigsäure in wäßriger Lösung zu erhitzen. Dabei wird Cyanid abgespalten und oxidiert, wobei sich Ammoniak und Hydrogencarbonat sowie das entsprechende Komplexsalz von Gold-(I)-Ionen bilden (L = Komplexbildner, in diesem Fall β-Alanindiessigsäure).



Die Redoxreaktion nach (1) findet quantitativ bei pH 10 statt. Aus dem Ausbleiben von Ausfällungen bei der Reaktion und dem Vorliegen einer ausgezeichneten Stabilität der Lösung wird auf eine Komplexbildung geschlossen. Das Gleichgewicht nach Reaktion (2) wird durch Temperaturerhöhung bis zur Siedehitze im sauren Bereich (pH-Wert von 1 bis 2) nach rechts verlagert. Der Nachweis, daß sich der Goldkomplex bildet, kann ferner spektroskopisch, beispielsweise durch FT-IR (Fourier-Transform-Infrarot)-Spektroskopie, beispielsweise durch FT-IR (Fourier-Transform-Infrarot)-Spektroskopie (Nachweis der CN-Schwingungsbande), nachgewiesen werden.

Durch Verkochen der Edukte entsteht somit der reine Komplex in wäßriger Lösung, der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Lösung besonders gut geeignet ist.

Die Lösung weist einen pH-Wert von 2 bis 10, vorzugsweise von 4 bis 7,5, auf. Selbstverständlich können auch höhere oder niedrigere pH-Werte eingestellt werden. Bei noch kleineren pH-Werten sinkt die Abscheidungsgeschwindigkeit unter Umständen allerdings auf sehr kleine Werte ab. Bei Einstellung eines pH-Wertes über 8 können jedoch keine alkalipflichten Substrate bearbeitet werden. Beispielsweise ist es nicht möglich, mit einem derartigen Bad eine mit einem alkalilöslichen Lötstoplack beschichtete Leiterplatte zu vergolden. In einer besonders bevorzugten Verfahrensweise wird der pH-Wert im Bereich von 5 bis 6,5 eingestellt.

In der Lösung können ferner zusätzlich Komplexbildner für Nickel-, Kobalt- und/oder Kupferionen enthalten sein, beispielsweise Citronensäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Nitritotrimethylenphosphonsäure sowie die Salze dieser Säuren. Diese Verbindungen erleichtern die anfängliche Goldabscheidung auf den Metallen. In der Anfangsphase der Schichtbildung wird das Metall der Unterlage teilweise aufgelöst, so daß sich Goldschichten beschleunigt abscheiden lassen. Kupfer kann beispielsweise durch Poren hindurch angegriffen und damit aufgelöst werden, die sich in einer über dem Kupfer liegenden Nickelschicht befinden. Citronensäure kann der Lösung auch zur Pufferung zugegeben werden.

Grundsätzlich kann die Lösung auch andere Bestandteile, beispielsweise Netzmittel zur Ermüdung der Oberflächenspannung der Lösung und gegebenenfalls auch zur Stabilisierung gegen die Selbstersetzung, bei der Gold ausfällt, enthalten. Zur Regulierung der Stabilität des Bades können auch andere bekannte Verbindungen, vor allem Schwefel enthaltende Verbindungen, in der Lösung enthalten sein.

Zur Herstellung von elektrischen Schaltungen werden meist aus Kupfer bestehende Metallstrukturen erzeugt, die mit dem Grundmetall und den Goldschichten überzogen werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können unterschiedliche Grundmetalle vergoldet werden. Neben auf Nickel-, Kobalt-, Kupfer- oder Palladiumbasis bestehenden Unterlagen können auch Goldoberflächen selbst beschichtet werden. In den meisten Fällen werden die zu beschichtenden Oberflächen vor der Vergoldung jedoch zunächst mit einer Schicht aus Nickel, Kobalt, Kupfer oder Palladium oder mit einer Schicht aus Legierungen der Metalle untereinander oder mit anderen Elementen, beispielsweise mit einer Nickel/Phosphor- oder Nickel/Bor-Legierungsschicht, als Diffusionssperre versehen. Hierzu wird das zu vergoldende Werkstück zunächst mit der für die stromlose Metallabscheidung katalytischen Schicht aus den vorgenannten Metallen und anschließend mit Gold mit der erfindungsgemäßen Lösung behandelt.

Nickel-, Kobaltschichten oder Schichten aus Legierungen dieser Metalle können durch autokatalytische Beschichtung von Kupferoberflächen gebildet werden. Die hierfür verwendeten Bäder sind bekannt. Zur Abscheidung von Phosphorlegierungen werden hypophosphorige Säure oder deren Salze und zur Abscheidung von Borlegierungen Boranverbindungen als Reduktionsmittel eingesetzt. Reine Nickel- oder Kobaltschichten können durch Abscheidung aus Hydrazin als Reduktionsmittel enthaltenden Lösungen abgeschieden werden.

Die Goldschichten können auch auf Palladiumoberflächen abgeschieden werden. Die Palladiumschichten können durch elektrolytisches oder stromloses Abscheiden aus einer geeigneten Beschichtungslösung, beispielsweise auf den Kupferschichten, gebildet werden. Vorzugsweise kommen hierzu formaldehydfreie Palladiumbäder in Betracht. Besonders geeignet sind auch Bäder, die als Reduktionsmittel Ameisensäure, deren Salze und/oder Ester enthält. Derartige Bäder enthalten ferner ein Palladiumsalz, beispielsweise Palladiumchlorid oder -sulfat, und einen oder mehrere stickstoffhaltige Komplexbildner. Der pH-Wert dieser Bäder liegt oberhalb von 4, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 6. Als stickstoffhaltige Komplexbildner werden beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,2-Bis-β-aminopropylamin, 2,2-Diethylaminoethylamin und Diethylentriamin verwendet.

Andere stromlose Palladiumbeschichtungslösungen enthalten neben einer Palladiumverbindung beispielsweise ein Amin oder Ammoniak, eine Schwefel enthaltende Verbindung und hypophosphorige Säure, deren Salze oder Boranverbindungen als Reduktionsmittel.



Die Palladiumschicht wird entweder direkt auf elektrolytisch oder stromlos gebildete Nickel- oder Kobalt enthaltende Sementen abgeschieden, beispielsweise eine Nickel/Bor- oder eine Kobalt/Phosphor-Legierungsschicht. Falls eine Kupferoberfläche vorliegt, kann die Palladiumschicht auch auf eine mittels Ladungsaustausch gebildete dünne Palladiumschicht aufgetragen werden.

Zum Überziehen von elektrisch nichtleitenden Oberflächen aufweisenden Werkstücken wird eine Grundschrift aus einem katalytisch aktiven Material auf die Werkstückoberfläche aufgebracht, beispielsweise durch Benetzen mit einem Palladiumkolloid. Derartige Verfahren sind bekannt. Sie werden beispielsweise zur stromlosen Verkupferung eingesetzt. Nach der Aktivierung der Werkstückoberfläche wird die Goldschicht aufgebracht.

Eine andere Möglichkeit zur katalytischen Aktivierung der nichtleitenden Oberflächen besteht darin, katalytisch aktive Metalle, wie Palladium, durch Zersetzen von flüchtigen organischen Verbindungen dieser Metalle in einer Glimmentladung abzuscheiden (plasma-enhanced-chemical-vapor-deposition: PECVD).

Hierzu wird das zu metallisierende Substrat in einen Vakuumreaktor überführt und zunächst oberflächlich in einer Sauerstoff-Atmosphäre bei einem Druck von wenigen Pa in einer Glimmentladung angeätzt. Die Glimmentladung wird durch ein Hochfrequenzplasma, das zwischen zwei plattenförmigen Elektroden gebildet wird, gespeist. Das Substrat befindet sich in unmittelbarer Nähe der Glimmentladungszone. Zur Metallabscheidung wird ein mit Sauerstoff versetzter Argonstrom durch die flüssige metallorganische Verbindung und danach in den Reaktor geleitet, so daß die Verbindung ebenfalls in den Reaktor gelangt. Dort zersetzt sich die Verbindung in dem Niederdruckplasma, so daß sich die Metallatome auf den nichtleitenden Oberflächen niederschlagen können. Das Verfahren ist beispielsweise in EP 0 195 223 B1 beschrieben.

Nach diesem Verfahren lassen sich Polymere wie Polyimid oder auch Fluorpolymere katalytisch aktivieren und mit stromlosen Bädern, d. h. auch mit dem erfindungsgemäßen Goldbad beschichten.

Die Temperatur der Gold-Beschichtungslösung beträgt von 20 bis 95°C, vorzugsweise von 30 bis 70°C und insbesondere von 40 bis 60°C.

Zwischen den einzelnen Verfahrensschritten werden die zu beschichtenden Oberflächen jeweils gespült, vorzugsweise in Wasser.

Zur Beschichtung der Werkstücke mit Gold können diese in einer üblichen Verfahrensweise in die einzelnen Behandlungsbäder eingetaucht werden. Die Behandlungslösungen können, insbesondere zur Beschichtung von Leiterplatten, auch über Schwall-, Sprüh- oder Spritzdüsen an die horizontal oder vertikal gehaltenen und in horizontaler Richtung durch eine geeignete Behandlungsanlage geführten Platten gefördert und derart mit diesen in Kontakt gebracht werden.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Goldschichten werden insbesondere zur Herstellung von Leiterplatten und integrierten Halbleiterschaltkreisen erzeugt. Die Schichten dienen als lösbare Kontakte oder zur Bildung von Anschlußflächen für elektronische Bauelemente, auf denen in besonders einfacher Weise Anschlußdrähte oder -kontakte mit einer Füge-technik, beispielsweise durch Löten, Kleben oder Drahtbonden, befestigt werden können.

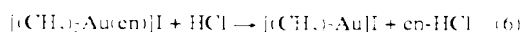
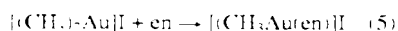
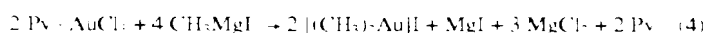
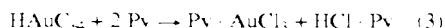
Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Herstellung von Au-(I)-Histidinat (siehe hierzu Inorganica Acta, Band 35 (1979), Seiten 11 bis 14)

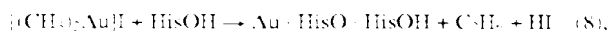
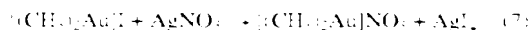
Zur Herstellung von Dimethyl-ethylendiamin-Gold-(I)-iodid wurden 10 g Gold in Königswasser aufgelöst und die Lösung auf einem Mineralölbad eingedampft, wobei die Erhitzung nach dem Erreichen der Trockne noch drei Stunden fortgesetzt wurde. Es bildete sich Goldtrichlorid als braunes Material. Das Salz wurde in Wasser wieder aufgenommen und mit Pyridin versetzt. Pyridin-Gold-trichlorid fiel aus der Lösung als gelber Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde im Vakuum getrocknet (Schmelzpunkt 226 bis 227°C; Ausbeute 82%). Die Verbindung wurde mit wasserfreiem Pyridin unter Erhitzung wieder aufgenommen und danach mit einer Kühlmischung (Salz/Eis) abgekühlt. Zu der so erhaltenen kalten Suspension von Dipyridindichloro-Gold-(III)-chlorid wurde Methyl-Magnesium, erhalten aus 3,4 g Magnesium, 20 g Methyljodid und 100 ml Ether, langsam zugegeben. Während der Zugabe und bis 10 Minuten danach war heftiges Rühren der Mischung erforderlich. Danach wurden Wasser und anschließend Heptan und konzentrierte Salzsäure zugegeben. Die Heptanschicht wurde abgetrennt, getrocknet und mit Ethylendiamin behandelt, bis kein weiterer Niederschlag von Dimethyl-ethylendiamin-Gold-(I)-iodid mehr gebildet wurde. Dieser wurde mit Wasser extrahiert. Die wäßrige Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der entstandene weiße Niederschlag abgetrennt und unter Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet (Ausbeute 5,3 g Δ 26%). Das erhaltene Dimethyl-ethylendiamin-Gold-(I)-iodid war lichtempfindlich und wurde daher im Kühlschrank im Dunklen aufbewahrt. Vor der weiteren Verarbeitung wurde es in Petrolether umkristallisiert.

Zur Herstellung des Histidin-Goldkomplexes wurden 1,5 ml konzentrierte Salzsäure zu einer Lösung von 500 mg des Dimethyl-ethylendiamin-Gold-(I)-iodids zugegeben. Der entstandene weiße Niederschlag wurde mit drei Portionen von je 7 ml Petrolether extrahiert. Zur Petroletherfraktion wurden 213 mg (1,25 mMol) Silbernitrat in 20 ml Wasser zugegeben. Das organische Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das entstandene Silberiodid abfiltriert. Zur wäßrigen Lösung wurde eine Lösung von 194 mg (Δ 1,25 mMol) Histidin in 7 ml Wasser hinzugefügt. Der entstandene Histidin-Goldkomplex fiel aus der wäßrigen Lösung nicht aus. Daher wurde die Lösung bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit einer Methanol/Diethylether-Mischung umkristallisiert.

Es werden folgende einzelne Reaktionsschritte angenommen:







wobei Py = Pyridin, en = Ethylendiamin und HisOH = Histidin sind.

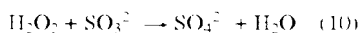
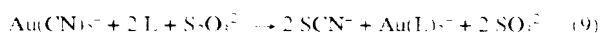
Herstellung eines Au-(D)-Arginin-Komplexes

Eine wäßrige Lösung von Aurothioglucose wurde mit Arginin versetzt und die Aurothioglucose bei 80 °C thermisch zersetzt. Dabei bildete sich der Komplex in wäßriger Lösung.

Diese Herstellmethode konnte auch für die übrigen Komplexverbindungen mit Histidin, Hydantoinsäure und β -Alanindiessigsäure eingesetzt werden.

Herstellung eines Au-(D)-Hydantoinsäurekomplexes

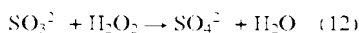
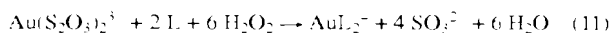
Eine wäßrige Lösung von Natriumgold-(I)-cyanid ($NaAu(CN)_2$) wurde mit Hydantoinsäure und Natriumthiosulfat gemäß folgender Reaktionsgleichungen versetzt:



Reaktion (9) wurde unter Zusatz des Enzyms Rhodanase bei einem pH-Wert von 8,6 durchgeführt.

Diese Herstellmethode wurde auch zur Bildung des Histidin-Gold-(I)-Komplexes eingesetzt.

Eine andere Herstellmethode für den Hydantoinsäurekomplex beruhte auf der Verwendung des Gold-(I)-thiosulfatkomplexes als Gold-(I)-ionenquelle. Hierzu wurde die wäßrige Lösung des Thiosulfatkomplexes mit Hydantoinsäure und Wasserstoffperoxid versetzt:



Die $Au(S_2O_3)_2^-$ -Lösung war zunächst schwach milchig trüb. Nach Zusatz des Aminosäurekomplexes wurde die Lösung vollständig klar. Die Niederschläge lösten sich auf. Dies könnte auf eine Umkomplexierung zurückzuführen sein.

Beispiel 1

Aus Kupfer bestehende Leiterstrukturen (Anschlußplätze und Leiterzüge) auf einer Leiterplatte wurden zunächst mit einem Bad zur Beschichtung mit einer Nickel/Bor-Legierung mit 1 Gew.-% Bor überzogen. Hierzu wurde das Bad Nickel 468 der Firma Shipley Comp., Newton, Mass., USA bei einem pH-Wert von 7 und einer Temperatur von 65 °C eingesetzt. Die Dicke der erhaltenen Nickelschicht betrug 4 μ m.

Anschließend wurde die Leiterplatte mit deionisiertem Wasser gespült und danach 60 Sekunden lang mit einer Lösung bei 70 °C behandelt, die 0,5 Mol Citronensäure in 1 Liter Wasser enthielt. Anschließend wurde die Platte wiederum mit Wasser gespült.

Danach wurden die vernickelten Leiterstrukturen vergoldet. Hierzu wurde eine Abscheidelösung, enthaltend

Au-(D)-L-Histidinat	0,02 Mol
L-Histidin	0,02 Mol
Natriumthiosulfat	0,04 Mol
Natriumcitrat	0,02 Mol
in 1 Liter deionisiertem Wasser	

durch Mischen der Einzelkomponenten angesetzt.

Der pH-Wert der Lösung betrug 5,5 und die Behandlungstemperatur 50 °C. Bereits nach einer Behandlungszeit von 10 Minuten wurde ein haftfester, goldgelb glänzender Goldüberzug mit einer Schichtdicke von 1,6 μ m erhalten. Es wurden auch Schichten mit einer geringeren Behandlungszeit hergestellt. Die jeweils ermittelten Schichtdicken sind in Fig. 1 graphisch aufgetragen (Kurve 2).

Beispiele 2 und 3

Beispiel 1 wurde wiederholt. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von Citronensäure bzw. Natronlauge auf 5,0 bzw. 6,5 eingestellt. Die erhaltenen Schichten hafteten ebenfalls fest auf der Nickelunterlage und waren goldgelb. Die Dicken wurden nach 5 bzw. 10 Minuten Behandlungszeit ermittelt. In Fig. 1 sind die Schichtdicken angegeben (pH 5,0: Kurve 1; pH 6,5: Kurve 3).



DE 197 45 601 A 1

Beispiel 4

Mit der alkalischen Entfettungslosung Ekasit V102 der Firma Kiesow GmbH, Detmold, DE, der zusätzlich 30 g/liter Natriumcyanid zugegeben wurden, gereinigte und danach in deionisiertem Wasser gespülte Kupferstrukturen auf einer Leiterplatte wurden mit einem stromlosen Metallisierungsbad palladiert. Als Palladiumlösung wurde das Bad Pallatec der Firma Atotech Deutschland GmbH, Berlin, DE verwendet. Dieses Bad enthielt Ameisensäure als Reduktionsmittel. Es wurde Palladium mit einer Dicke von 0,2 µm abgeschieden.

Anschließend wurde die Platte mit Wasser gespült. Danach wurden die palladierten Leiterstrukturen mit Gold beschichtet. Als Goldbad wurde die in Beispiel 1 angegebene Lösung bei 50 °C eingesetzt.

Nach 60 Minuten Tauchzeit wurde eine auf dem Palladium fest haftende 0,7 µm dicke Goldschicht erhalten. Es wurden außerdem Goldschichten mit einer Behandlungszeit von 10, 20 und 120 Minuten hergestellt. Die Schichtdicken sind in Fig. 2 angegeben (Kurve 1).

Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt. Allerdings wurde die Palladiumschicht aus einem Bad der Firma Technie Inc., Cranston, Rhode Island, US abgeschieden. Dieses Bad enthielt eine Boranverbindung als Reduktionsmittel. Die Palladiumschichtdicke betrug 0,5 µm.

Es wurden wiederum festhaftende, goldgelbe Goldschichten erhalten. Die Schichtdicken nach einer Behandlungszeit von jeweils 10, 20, 60 und 120 Minuten sind in Fig. 2 graphisch dargestellt (Kurve 2).

Beispiel 6

Beispiel 1 wurde wiederholt. Als Vergoldungsbad wurde eine Lösung verwendet, die folgende Bestandteile enthielt:

$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	0,02 Mol
L-Arginin	0,2 Mol
β -Alanindiessigsäure	0,05 Mol
in 1 Liter deionisiertem Wasser	

Der pH-Wert der Lösung betrug 5,0. Auf den Nickeloberflächen konnten bei einer Behandlungstemperatur von 25 °C goldglänzende, festhaftende Schichten mit einer Abscheidungs geschwindigkeit von etwa 1,4 µm abgeschieden werden. Die Schichtdicken nach 15, 30, 60, 90 und 120 Minuten sind in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Beispiel 7

Eine Polyimidfolie wurde mittels eines Glimentladungsverfahrens angeätzt und danach mit Palladium beschichtet. Zum Anätzen wurde ein Sauerstoffstrom durch den Reaktor geleitet und im Reaktor dabei ein Druck von 25 Pa eingestellt. Bei einer Leistungsdichte von 0,8 Watt/cm² wurde die Folie 90 Sekunden lang behandelt. Die Substrattemperatur betrug 35 °C. Anschließend wurde Palladium abgeschieden, indem eine Argon/Sauerstoff-Mischung (Volumenverhältnis 3 : 1) durch eine flüssige Palladiumverbindung (II-Allyl-II-cyclopentadienyl-Palladium-(II)) und danach in den Reaktor auf die Folienoberfläche geleitet wurde, so daß auch die Palladiumverbindung in den Reaktor und an die Folienoberfläche gelangte. Der Druck im Reaktor wurde auf 10 Pa und die Leistungsdichte auf 0,5 Watt/cm² eingestellt. Die Palladiumverbindung zersetzte sich auf der Folienoberfläche, so daß eine sehr dünne katalytisch aktive Palladiumschicht gebildet werden konnte.

Anschließend wurde die aktivierte Folie in ein Goldbad, enthaltend

$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$	0,02 Mol
Hydantoinsäure	0,2 Mol
Kaliumformiat	0,2 Mol
in 1 Liter deionisiertem Wasser,	

eingetaucht. Der pH-Wert der Lösung betrug 4,0. Innerhalb von 15 Minuten wurde eine Goldschicht mit einer Dicke von 0,4 µm bei einer Behandlungstemperatur von 65 °C abgeschieden. Die Schicht haftete sehr gut auf der Polyimidfolie.

Beispiel 8

Beispiel 7 wurde wiederholt, wobei die Polyimidfolie vor der Palladiumbeschichtung mit einer cyanidischen Lösung von Ekasit V102 20 Minuten lang bei 75 °C gereinigt worden war. Die Goldbeschichtung wurde mit einem Bad mit der folgenden Zusammensetzung durchgeführt:

Au-(I)- β -Alanindiessigsäure-Komplex	0,02 Mol
β -Alanindiessigsäure	0,08 Mol
Kaliumhypophosphit	0,1 Mol
in 1 Liter deionisiertem Wasser	



DE 197 45 601 A 1

Der pH-Wert der Lösung wurde mit Natronlauge auf 8 eingestellt. Auf der Polymädiolie wurde eine Goldschicht von 0,4 µm Dicke abgeschieden.

Beispiel 9

Ein Kupferblech wurde mit einer cyanidischen Lösung von Likasit V102 gereinigt. Anschließend wurde innerhalb von 15 Minuten bei 75 °C eine 0,4 µm dicke Goldschicht aus folgender Lösung hergestellt:

Au-(I)-β-Alanindiessigsäure-Komplex	0,02 Mol
β-Alanindiessigsäure	0,06 Mol
Kaliumhypophosphit	0,1 Mol
in 1 Liter deionisiertem Wasser	

Der pH-Wert wurde mit Natronlauge auf 9 eingestellt. Es wurde eine auf der Kupferoberfläche festhaftende Goldschicht erhalten.

Patentansprüche

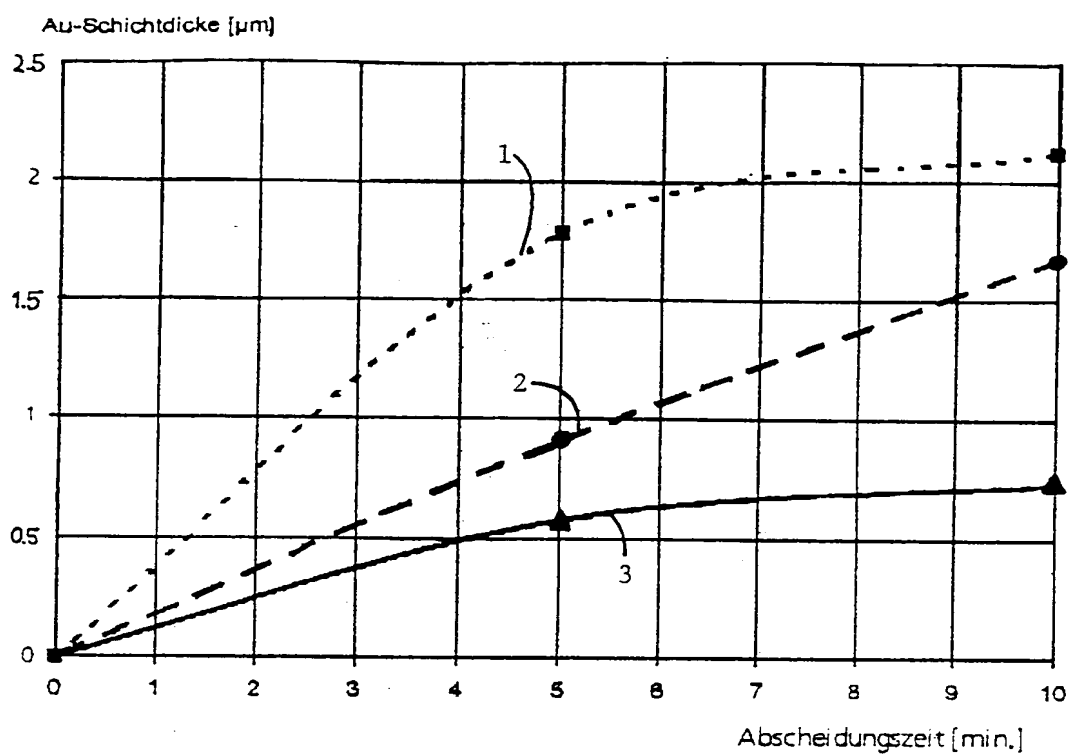
1. Lösung zum stromlosen Abscheiden von Goldschichten auf einem Werkstück, enthaltend
 - a) mindestens eine Gold-(I)-Verbindung,
 - b) mindestens ein Reduktionsmittel für die Gold-(I)-Verbindungen und
 - c) mindestens ein Lösungsmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Gold-(I)-Verbindung mindestens ein Komplex von Gold-(I)-Ionen mit einer Verbindung aus der Gruppe der Aminosäuren mit einer Komplexbildungskonstante für die Komplexierung der Gold-(I)-Ionen von mindestens 10^7 und den Salzen dieser Säuren enthalten ist oder daß
 - d) die Lösung zusätzlich mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Aminosäuren mit einer Komplexbildungskonstante für die Komplexierung von Gold-(I)-Ionen von mindestens 10^7 und der Salze der Aminosäuren enthält.
2. Lösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Aminosäure aus der Gruppe der Verbindungen Histidin, Arginin, Hydantoinsäure und β-Alanindiessigsäure und der Salze dieser Verbindungen enthalten ist.
3. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen aus der Gruppe Oxalsäure, Ameisensäure, hypophosphorige Säure und Ascorbinsäure und den Salzen dieser Säuren als Reduktionsmittel enthalten sind.
4. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung einen pH-Wert von 2 bis 10, vorzugsweise von 4 bis 7,5 aufweist.
5. Lösung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein Komplexbildner für Nickel-, Kobalt- und/oder Kupferionen enthalten ist.
6. Verfahren zum stromlosen Abscheiden von Goldschichten auf einem Werkstück mit folgenden Verfahrensschritten:
 - a) Beschichten des Werkstückes mit einer für die stromlose Metallabscheidung katalytischen Schicht,
 - b) Behandeln des Werkstückes mit der Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück in Verfahrensschritt a) mit einem Metall auf Nickel-, Kobalt-, Kupfer- oder Palladiumbasis beschichtet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkstück elektrisch nichtleitende Oberflächen aufweist und in Verfahrensschritt a) mit einem Palladiumkolloid oder in einer Glimentladung mit Palladium beschichtet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Lösung gemäß Verfahrensschritt b) im Bereich von 20 bis 95°C eingestellt wird.
10. Verwendung der Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Beschichtung von Leiterplatten und Halbleiterschaltkreisen mit Gold.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



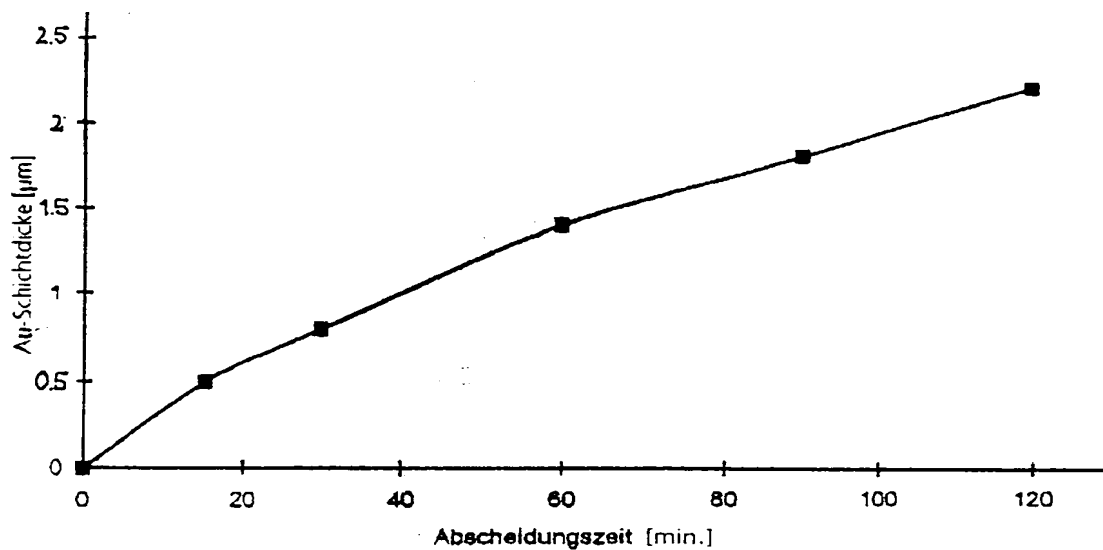
- Leerseite -



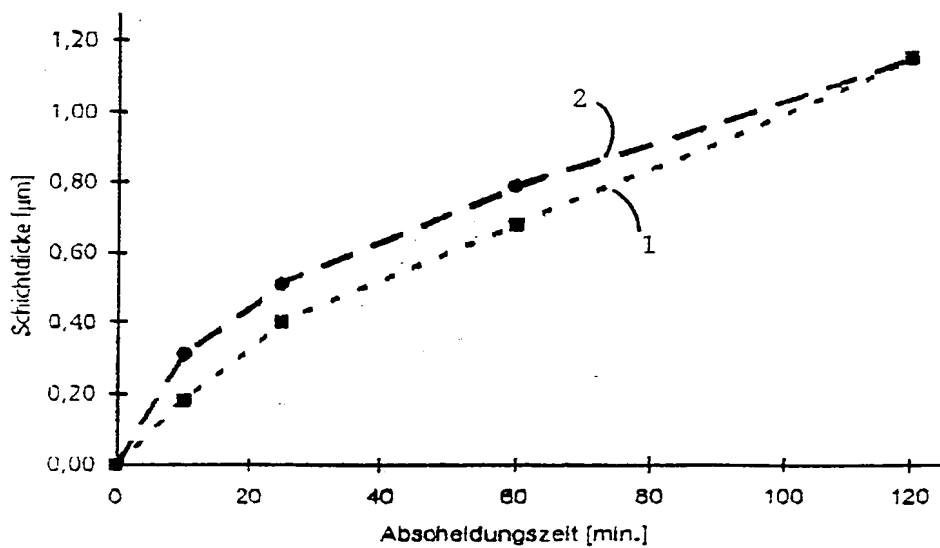


Figur 1





Figur 3



Figur 2

